

## 明細書

## 熱伝導性シリコーン組成物

## 技術分野

本発明は、熱伝導性シリコーン組成物に関する。

## 背景技術

従来より、パワートランジスタ、IC、CPU等に代表される電子部品の発熱体の蓄熱を防ぐには、熱伝導性の高い熱伝導性グリースや熱伝導性シートが用いられている。熱伝導性グリースの場合、電子部品の形状に影響されることなく、手軽に塗布できる利点がある反面、他の部品を汚損したり、長期間使用するとオイル分の流出がある等の問題点を抱えている。また、熱伝導性シートは他の部品の汚損やオイル分の流出はないものの、密着性がグリースよりも劣るため、熱伝導性シートの硬度を下げて密着性を高めるといった手法がとられている (JP-A 1-49959、JP-B 2623380)。

一方、シリコーンゴムは、その優れた性質から熱伝導性シートに多く用いられており、シリコーンゴムの熱伝導性を改良するためには、シリカ粉、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム等に代表されるような、バインダーとなるシリコーンより熱伝導性の高い充填剤を添加すればよいことが知られている。

しかしながら、上記充填剤をバインダーとなるシリコーン中に充填しようとすると、どうしてもコンパウンド粘度が大きく上昇し、その結果、流動性が低下してしまうため、作業に支障をきたしたり、用いる充填剤によっては均一に分散するまでかなりの時間を要し、生産性が低下するという問題点があった。それを解決するため、これら熱伝導性充填剤に各種表面処理剤 (アルコキシラン、直鎖状アルコキシオリゴマー、直鎖状ビニル基含有アルコキシオリゴマー等) にて表面処理を施し充填性を高める手段が提案されている (JP-A 20

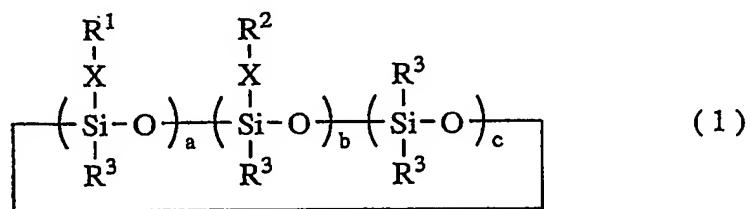
00-1616、JP-A 2000-256558、JP-A 2003-21313  
3) が、処理剤自体の耐熱性に問題を有していたり、製造するのが困難であつたりし、更には流動性改善に関して充分な効果を得ているとは言い難かった。特に、最近の電子部品等は高出力化に伴つた発熱量も大きくなり、より高い熱伝導率を有する放熱部材が必要とされてきており、かかる要請に応じるために熱伝導性充填剤を高充填させが必要となり、更に上述の問題点に拍車をかけている。

## 発明の開示

本発明はかかる従来技術の問題点を解決し、熱伝導性充填剤を高充填してもコンパウンドの流動性が悪化することがないため、加工性にも優れた熱伝導性シリコーン組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、かかる目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、特定の加水分解性基含有シロキサンが、熱伝導性充填剤の表面処理に効果があることを見出し、高配合してもコンパウンドの流動性が低下せず、優れた加工性も付与できるため、各種電子機器、集積回路素子等の放熱部材として幅広く有効に利用することができることを突き止め、本発明に到達した。

即ち、本発明は、一般式(1)で表される加水分解性基含有シロキサンを含有することを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物である。



R<sup>1</sup>：炭素数1～4のアルコキシシロキシ基を含有する基

R<sup>2</sup>：下記一般式（2）で表されるシロキサンまたは炭素数6～18の1価の

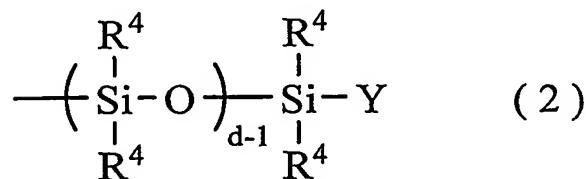
炭化水素基X：炭素数2～10の2価の炭化水素基

a、b：1以上の整数

c：0以上の整数

a+b+cの和：4以上の整数

R<sup>3</sup>：炭素数1～6の1価の炭化水素基または水素原子であり、各々のR<sup>3</sup>は同一でも異なっていてもよい



R<sup>4</sup>：炭素数1～12の1価の炭化水素基

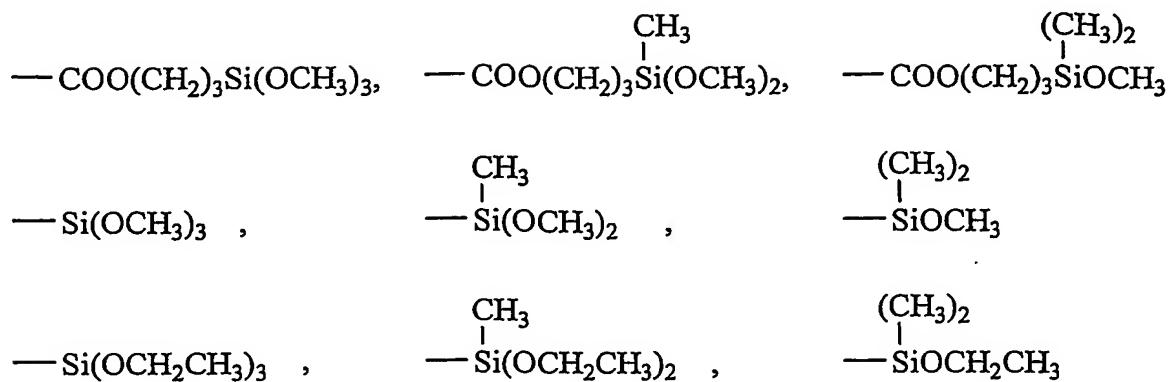
Y：メチル基、ビニル基およびR<sup>1</sup>から選ばれる基

d：2～500の整数

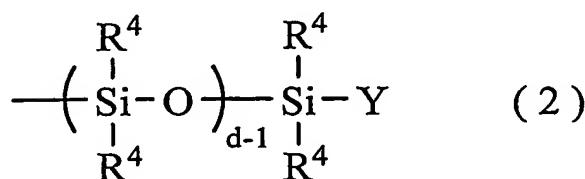
#### 発明の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。一般式(1)で示される加水分解性基含有シロキサンは環状構造を有することを最大の特徴とする。このような環状構造を有するシロキサンを用いる場合、加水分解性基の数を環状構造中に多く導入でき、更にそれが位置的に集中しているため、熱伝導性充填材の処理効率も高く、より高充填できることが期待される。また、このようなシロキサンを製造するには、例えば、水素基が含有された環状シロキサンと、片末端にビニル基を有するシロキサン、ビニル基と加水分解性基を含有したシラン化合物とを附加反応させることで容易に得ることができるという利点がある。

R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルコキシロキシ基を含有する加水分解性の官能基であり、より具体的には以下の構造を有するものが例示される。



$R^2$ は、オリゴシロキサン類、または長鎖アルキルからなる基から選ばれる。オリゴシロキサン類の場合、一般式(2)のように記載される。



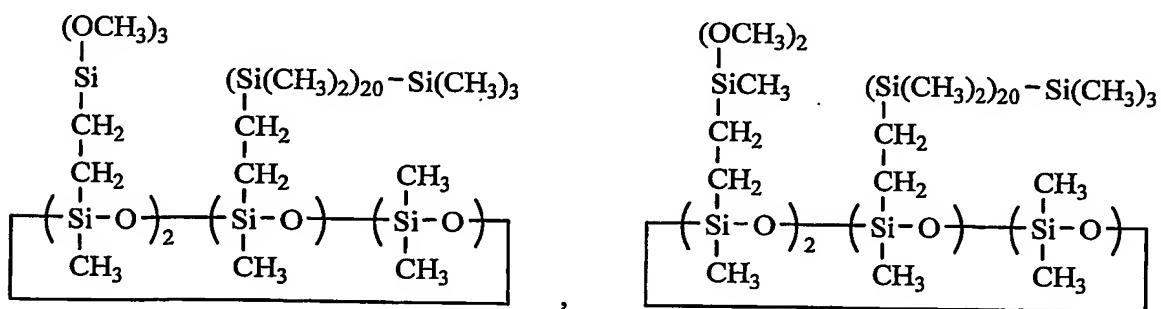
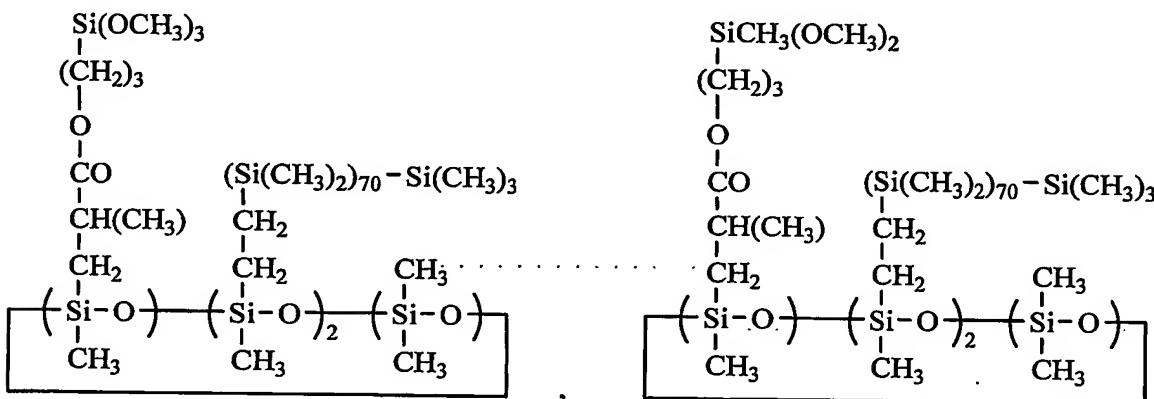
$d$ の数は2～500の範囲、好ましくは4～400である。2より小さく、熱伝導性充填剤を配合してもコンパウンドの流動性に対する効果が少なくなり、従って高配合に期待できなくなる。500を超えると、それ自体の粘度も高くなるため熱伝導性充填剤を配合してもやはりコンパウンドの流動性に対する効果が少なくなる。また、 $R^4$ は炭素数1～12の1価の炭化水素基であり、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基等が挙げられるが、合成が容易であることからメチル基であることが好ましい。Yはメチル基、ビニル基および $R^1$ から選ばれる基であるが、合成が容易であることからメチル基、ビニル基であることが好ましい。

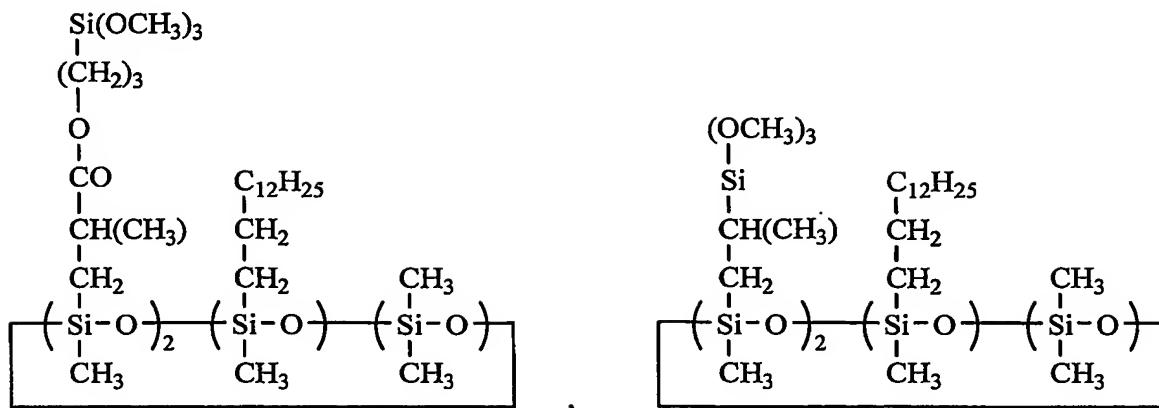
また、 $R^2$ が長鎖アルキル基の場合、炭素数6～18の範囲、好ましくは6～14である。炭素数が6より小さく、熱伝導性充填剤を配合してもコンパウンドの流動性に対する効果が少なくなり、従って高配合に期待できなくなる。炭素数が18を超えると、固体を呈するようになるため、取り扱いが不便にな

り、それ自体を均一に分散させることが困難になる。

更に、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、X（炭素数2～10の2価の炭化水素基）を介し、環状シロキサンと結合される。このXとしては、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH-<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-等のアルキレン基が例示される。

R<sup>3</sup>は炭素数1～6の1価の炭化水素基又は水素原子であり、各々のR<sup>3</sup>は同一でも異なっていてもよいが、合成が容易であることから、メチル基、水素基であることが好ましい。aとbは1以上の整数、好ましくは1～2である。cは0以上の整数、好ましくは0～1である。a+b+cの和は、4以上の整数であるが、合成が容易であることから4であることが好ましい。このような加水分解性基含有シロキサンの代表例として下記化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。





加水分解性シロキサンの配合量は、硬化性官能基を有するベースポリマー 100 重量部に対し、1 重量部以上であることが必要である。1 重量部未満だと熱伝導性充填材の表面処理効果が少なくなり、高配合ができなくなる。また過剰すぎると、硬化後の物性に悪影響を与えるため、好ましくは 5～500 重量部である。

熱伝導性充填剤としては、一般的に公知の無機充填剤が例示されるが、特に熱伝導性が要求される場合、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ粉、金属粉体、ダイヤモンド、水酸化アルミニウム、カーボンおよびこれらを表面処理したものが例示される。特に好ましいものはアルミナであり、これらは、平均粒子径 0: 1  $\mu\text{m}$  以上のものであれば特にその種類を問わず使用することができ、また 2 種類以上併用し細密充填を行なえば、より高配合が可能となる。

これら充填剤の配合量は、加水分解性分解性基含有シロキサンと硬化性官能基を有するベースポリマーの全体量 100 重量部に対し、10～3000 重量部であり、特に、高充填領域 100～2800 重量部において本発明の効果が顕著に発揮される。

このような、熱伝導性シリコーン組成物は生産性および作業性の観点から、付加反応硬化型からなることが好ましい。

この付加反応硬化型ポリオルガノシロキサンは、(a) ベースポリマーであるビニル基含有ポリオルガノシロキサン、(b) 架橋剤である水素基含有ポリオル

ガノシロキサン、(c) 硬化用触媒である白金化合物、からなるものであることは周知の通りである。

(a) 成分のビニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、1分子中にケイ素原子に結合した有機基の内、少なくとも平均して0.5個以上のビニル基が含有されていなければならない。0.5個より少ないと架橋にあづからない成分が増加するため、十分な硬化物が得られない。0.5個以上であれば基本的に硬化物は得られるが、余りに過剰だと硬化物の耐熱性が低下してしまっため、0.5~2.0個であることが好ましい。このビニル基は、分子鎖末端、分子鎖側端、いずれの位置に結合していてもよいが、硬化速度の低下、硬化物の耐熱性の悪化等を防止するため、分子鎖末端にあることが好ましい。

ビニル基含有ポリオルガノシロキサンにおけるその他の官能基としては、1価の置換または非置換の炭化水素基であり、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシルなどのアルキル基；フェニルなどのアリール基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルなどのアラルキル基；クロロメチル、3,3,3-トリフルオロプロピルなどの置換炭化水素基などが例示される。尚、一般的にはメチル基、フェニル基が合成のし易さから好ましい。

このビニル基含有ポリオルガノシロキサンの構造は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。また、その粘度は特に制限されないが、23°Cにおける粘度が、0.01~50Pa·sであることが好ましい。

一般的に、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンとR<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub> (Rは1価の炭化水素基) 単位を有するオルガノシロキサンとを、アルカリ、酸等の適切な触媒にて平衡化重合させ、その後、中和工程、余剰の低分子シロキサン分を除去する工程で得られることは周知の通りである。

(b) 成分の水素基含有ポリオルガノシロキサンは、架橋剤となる成分である。その配合量は、(a) 成分のビニル基1個に対し、水素原子が0.2~5.0個となる量である。0.2個より少ないと、硬化が十分に進行せず、5.0個を

超えると、硬化物が固くなりすぎたり、また硬化後の物性にも悪影響を及ぼす。また、1分子に含まれるケイ素原子に結合した水素基数は少なくとも2個以上であることが必要であるが、その他の条件、水素基以外の有機基、結合位置、重合度、構造等については特に限定されず、また2種以上の水素基含有ポリオルガノシロキサンを使用してもよい。

(c) 成分の白金化合物は、(a) 成分のビニル基と(b) 成分の水素基を反応させ、硬化物を得るための硬化用触媒である。この白金化合物としては、塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体、白金リン錯体、白金アルコール錯体、白金黒等が例示される。その配合量は、(a) 成分のビニル基含有ポリオルガノシロキサンに対し、白金元素として0.1～1000 ppmとなる量である。0.1 ppmより少ないと十分に硬化せず、また1000 ppmを超えても特に硬化速度の向上は期待できない。

このような熱伝導性充填剤を配合させたコンパウンドを調製する方法としては、加水分解性シロキサンと硬化性官能基を有するベースポリマーと充填剤とを、混練機器を使用しそのまま調製しても、あるいは加水分解性シロキサンと充填材とを先に表面処理剤を施した後、硬化性官能基を有するベースポリマーへ分散し調製してもよい。また、必要に応じ、加熱、減圧またはその他公知による処理を実施してもよい。

尚、本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、反応抑制剤、顔料、難燃剤、接着付与剤、耐熱付与剤、有機溶剤等を適宜配合することができる。

本発明の加水分解性シロキサンを用いれば、熱伝導性充填材を高配合することが可能となり、更にその際のコンパウンドの流動性も低下せず、優れた加工性も付与できる。そのため、各種電子機器、集積回路素子等の放熱部材として幅広く有効に利用することができる。

## 実施例

以下に本発明の実施例を示す。以下の実施例および比較例において、部はす

べて重量部を示す。

#### 実施例 1、比較例 1

A成分：23°Cにおける粘度が300cPの両末端にビニル基を含有したポリジメチルシロキサン50部、B成分：下記式（B-1）で表される加水分解性ポリシロキサン50部、C成分：平均粒子径8μmのアルミナ（C-1）1200部、平均粒子径0.4μmのアルミナ（C-2）150部、平均粒子径0.2μmのアルミナ（C-3）150部を、ニーダーにて所定の手法で混練を行いコンパウンドを調製した。更に、D成分：架橋剤として、両末端にトリメチルシリル基および側鎖部がメチルハイドロジエン基53モル%とジメチル基47モル%とからなるメチルハイドロジエンポリシロキサン0.16部、E成分：反応抑制剤として、1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.03部およびF成分：硬化用触媒として、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体化合物部（白金量1.85%）0.016部添加し、均一に混合した。

この組成物について23°Cにおけるコンパウンドの粘度の測定および状態を観察した。更にこのコンパウンドを、所定のサイズの金型に充填し、150°C、1時間にて加熱硬化させ、熱伝導率の測定および状態を観察した。得られた結果を表1に示す。また、比較のため加水分解性シロキサンを添加しないものについても同様に調製、評価を行なった。

#### 実施例 2～3

実施例1において、A成分およびB成分の比率を変更し、実施例1と同様に調製、評価を行なった。

#### 実施例 4～5

実施例1において、B成分の加水分解性シロキサンとして下記式（B-2）および（B-3）で表されるものを使用した以外は、実施例1と同様に調製、評価を行なった。

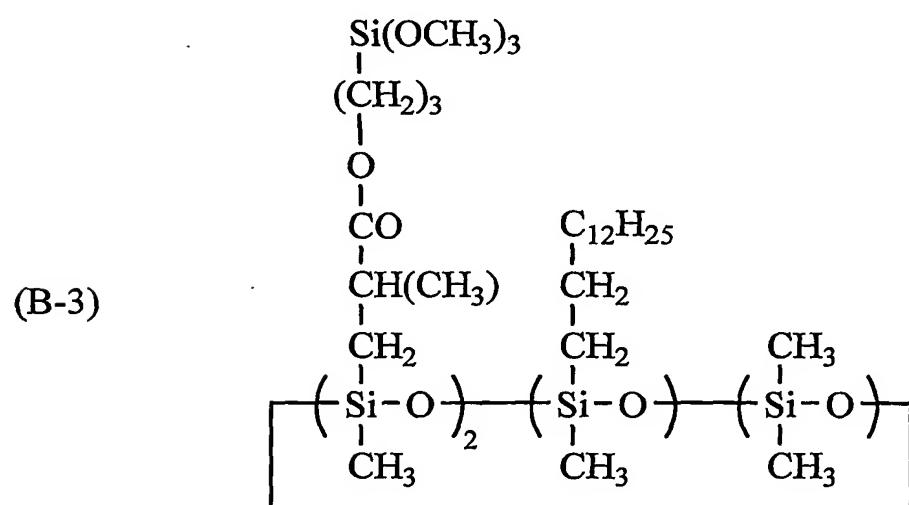
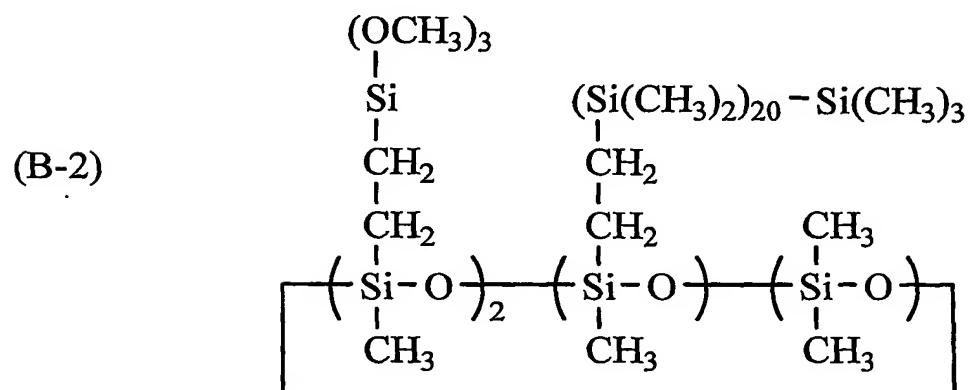
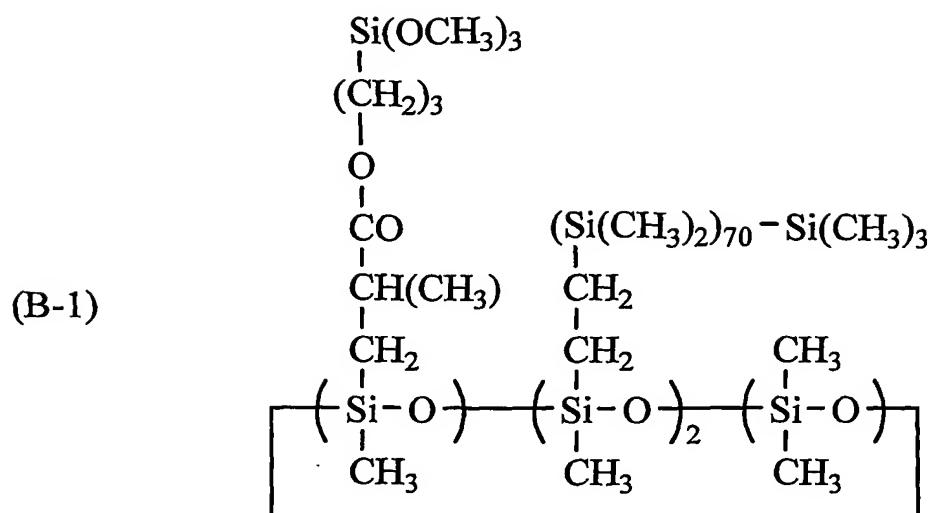


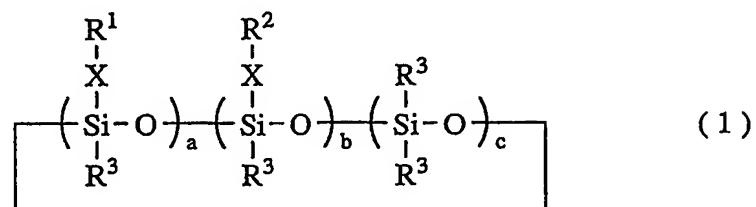
表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
A成分	50	80	30	50	50	100
B成分	B-1 B-2 B-3	50 - -	20 - -	70 - -	- 50 -	- - -
C成分	C-1 C-2 C-3	1200 150 150	1200 150 150	1200 150 150	1200 150 150	1200 150 150
D成分		0.16	0.22	0.11	0.16	0.16
E成分		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
F成分		0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
粘度 Pa·s	790	1200	760	750	1250	測定不可
コンパウンド状態	流動性	流動性	流動性	流動性	流動性	コンパウンド調製不可
熱伝導率 W/mK	5.0	4.9	4.9	5.0	4.9	-
硬化物状態	均一なコム状	均一なコム状	均一なコム状	均一なコム状	均一なコム状	-

表1に示すように、加水分解性シロキサンが含有される熱伝導性シリコーン組成物は、熱伝導性充填剤を高配合してもコンパウンドの流動性が悪化しないことが確認され、その後の加工も可能であった。それに対し、加水分解性シロキサンが含まれていないものは、コンパウンドの調製すら不可能であるために、その後の加工も行うことができなかった。

## 請求の範囲

1. 下記一般式（1）で表される加水分解性基含有シロキサンを含有することを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物。



$R^1$  : 炭素数 1 ~ 4 のアルコキシシロキシ基を含有する基

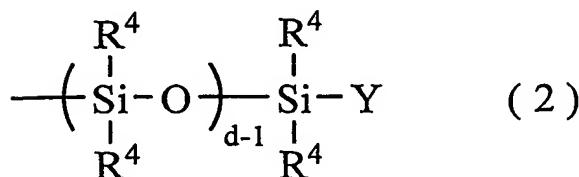
$R^2$  : 下記一般式（2）で表されるシロキサンまたは炭素数 6 ~ 18 の 1 価の炭化水素基  
 $X$  : 炭素数 2 ~ 10 の 2 価の炭化水素基

$a$ 、 $b$  : 1 以上の整数

$c$  : 0 以上の整数

$a + b + c$  の和 : 4 以上の整数

$R^3$  : 炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基または水素原子であり、各々の  $R^3$  は同一でも異なっていてもよい



$R^4$  : 炭素数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基

$Y$  : メチル基、ビニル基および  $R^1$  から選ばれる基

$d$  : 2 ~ 500 の整数

2. 加水分解性基含有シロキサンを硬化性官能基を有するベースポリマー 1

0 0 重量部に対し 1 重量部以上含む請求項 1 記載の組成物。

3. 加水分解性基含有シロキサンと硬化性官能基を有するベースポリマーの全体量 1 0 0 重量部に対し、熱伝導性充填剤を 1 0 ~ 3 0 0 0 重量部含む請求項 2 記載の組成物。

4. 热伝導性充填剤が、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ粉、金属粉体、ダイヤモンド、水酸化アルミニウム、カーボンおよびこれらを表面処理したものより選ばれることを特徴とする請求項 3 記載の組成物。

5. 热伝導性シリコーン組成物が付加反応硬化型のものである請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項記載の組成物。